

cite

CLIPPEDIMAGE= JP402053748A
PAT-NO: JP402053748A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 02053748 A
TITLE: PRODUCTION OF ETHERS

PUBN-DATE: February 22, 1990

INVENTOR-INFORMATION:

NAME
TANIGUCHI, HISAJI
NOMURA, EISAKU

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
WAKAYAMA PREF GOV	N/A

APPL-NO: JP63202489
APPL-DATE: August 12, 1988

INT-CL_(IPC): C07C043/205; B01J031/26 ; C07C041/01 ; C07C043/225 ;
C07C201/12
; C07C205/37 ; C07B061/00

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain ethers useful as a medicine, agricultural chemical, etc., in simple operation, easy recovery of a catalyst and high yield by reacting an alcohol with an organic halogenated product, etc., using a specific compound repeatedly usable without decomposing as a catalyst.

CONSTITUTION: An alcohol such as phenol is reacted with an organic halogenated product such as benzyl bromide using a calix[6]arene derivative expressed by formula II (R and R' are alkyl or H; n is 4-8; m is 4-8; m is 0-20) such as formula I (m is 7.2) as a phase-transfer catalyst in an organic solvent such as methylene chloride in the presence of an alkali compound such as KOH, preferably at a temperature of boiling point of an used solvent and then the above-mentioned catalyst is absorbed and removed by a silica gel column, etc., readily recovered by dissolving in an alcohol such as methanol and reused to provide the aimed ethers such as benzylphenyl ether or bisphenoxymethane useful

as dyestuff and pigment, resin raw material, etc.

COPYRIGHT: (C)1990,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A)

平2-53748

⑤Int.Cl.⁵ 識別記号 庁内整理番号 ⑬公開 平成2年(1990)2月22日
 C 07 C 43/205 B 7419-4H
 B 01 J 31/26 8017-4G
 C 07 C 41/01 B 7419-4H
 43/225 6761-4H
 201/12
 205/37
 // C 07 B 61/00 3 0 0
 審査請求 有 請求項の数 1 (全3頁)

⑭発明の名称 エーテル類の製造方法

⑮特 願 昭63-202489

⑯出 願 昭63(1988)8月12日

⑰発明者 谷 口 久 次 和歌山県伊都郡高野口町名古屋170
 ⑱発明者 野 村 英 作 和歌山県和歌山市島51番地の11
 ⑲出願人 和 歌 山 県 和歌山県和歌山市小松原通1丁目1
 ⑳代理人 弁理士 杉本 勝徳 外1名

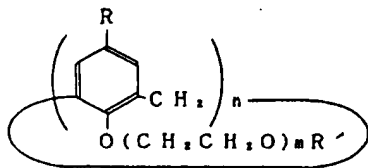
明 細 書

1. 発明の名称

エーテル類の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 一般式



(式中、R 及び R' はアルキル基又は水素、n は 4～8 の整数、m は 0～20 の数を夫々示す。)

で表される化合物を触媒として用いることを特徴とするエーテル類の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、カリックスアレーン誘導体を触媒として医薬、農薬、染料、樹脂原料などの広範な分野に用いられるエーテル類を製造する方法に関

する。

(従来の技術)

エーテル類の合成法に関しては、例えばウィリアムソンのエーテル合成法として一般的によく知られた方法や、四級アンモニウム塩を相間移動触媒として用いるエーテル合成法がある。前者の合成法は、水酸化ナトリウム、ナトリウムアミド、金属ナトリウムなどの強塩基とアルコールとから前もってアルコキシドを作る方法である。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながら、上記ウィリアムソンのエーテル合成法においては、使用する溶媒の除湿等を行わなければならないという面倒な問題がある。

一方、上記四級アンモニウム塩を用いる後者の方法は、除湿等の操作を行わなくてもよく、非常に容易である。〔W. P. Weber, G. W. Gokel 共著、田伏岩夫、西谷孝子共訳、「相間移動触媒」85頁：化学同人(1987年)参照〕。

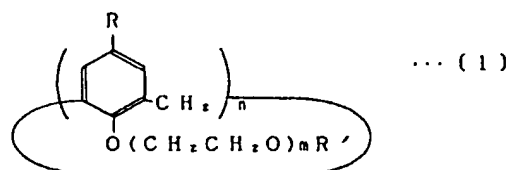
しかし、この方法で用いる四級アンモニウム塩

は一般的に高濃度のアルカリに弱く、分解するため、触媒として繰り返し用いることが困難である等の問題がある。(D. Landini, A. Maia, and, A. Rampoldi, J. Org. Chem., Vol. 51, 3187~3191頁(1986年)参照)。

本発明は、エーテル合成法に関する上記のような問題に対処するもので、従来よりも容易に且つ収率よく所要のエーテル類を合成することができる方法を提供することを目的とする。

(発明が解決しようとする課題)

上記目的達成のため、本発明に係るエーテル類の製造方法は、一般式



媒(一般式(1)で表される化合物)はアルミナ、シリカゲル、活性炭に吸着するため、その除去が簡単である。また、このようにして吸着された触媒は、メタノールやエタノールのようなアルコールによく溶解するため、容易に回収することができる。

従って、上記の一般式(1)で表される化合物は、触媒として分解することなく繰り返し使用することができる。

(実施例)

次に、本発明の実施例を詳細に説明する。

尚、以下に述べる実施例のうち実施例①及び実施例②については、その各々に続けて比較例①及び比較例②を説明して、当該実施例の参考に供することとする。

実施例①(ベンジルフェニルエーテルの製造)

フェノール 1.2 g (0.0128 モル)、臭化ベンジル 2.2 g (0.0125 モル)、水酸化カリウム 2.5 g、及び次式

(式中、R 及び R' はアルキル基又は水素、n は 4~8 の整数、m は 0~20 の数を夫々示す。)で表される化合物を相間移動触媒として用いることを特徴とする。

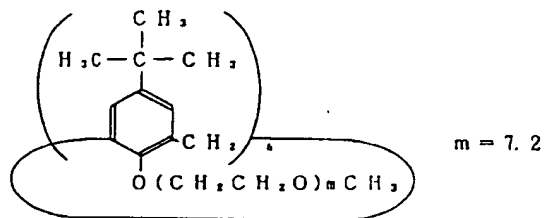
本発明によるエーテル類の製造には、上記一般式(1)で表される化合物を触媒に用いる他、ベンゼン、クロロベンゼン、塩化メチレン、クロロホルムのような有機溶媒と水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムのようなアルカリ性化合物とを用い、アルコールと有機ハロゲン化合物とを反応させる。

この場合の反応温度は使用する溶媒によって異なる。好ましくは使用する溶媒の沸点温度を用いれば目的とするエーテル類の収率が向上する。

また、通常、相間移動触媒を用いる反応には、有機溶媒と水とを用いるが、本発明による反応においては、有機溶媒のみを用いた場合に生成物の収率が向上するので好ましい。

(作用)

上記の構成によれば、反応後において、当該触



で表される化合物 0.7 g を触媒として用い、これら全ての試薬を塩化メチレン 12 ㎖ に溶解、分散させた。そして、40℃で2時間かきまぜたあと、反応混合物をシリカゲルで充填したカラムに注いだ。この後、カラムから留出した溶液を集め、塩化メチレンを留去するとベンジルフェニルエーテルが 2.3 g (収率 100%) 得られた。

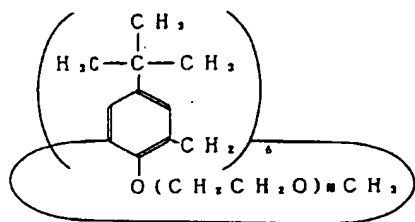
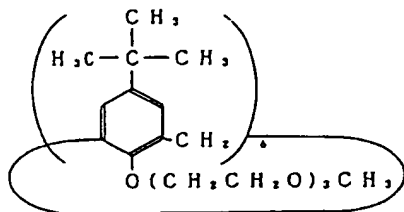
比較例①

フェノール 1.3 g (0.0125 モル)、臭化ベンジル 2.1 g (0.0125 モル)、及び水酸化カリウム 2.5 g を塩化メチレン 12 ㎖ に溶解分散させた後、30~40℃で20時間かきまぜた。その後、反応混合物を水に注ぎ、生成物及び未反応

物を塩化メチレンで抽出した。次に、この抽出物を硫酸マグネシウムで乾燥させた後、塩化メチレンを留去すると、ベンジルフェニルエーテルと臭化ベンジルとの混合物が得られた。この混合物について、NMRスペクトルにより、その混合比を求めた後、その値に基づいて計算したところ、ベンジルフェニルエーテルの収率は31%であった。

実施例② (ビスフェノキシメタンの製造)

フェノール1.2 g (0.0128モル)、水酸化カリウム2.5 gを50 mlの塩化メチレンに溶解、分散させ、次式



$m = 7.2$

で表される化合物0.7 gの混合物を50 mlの塩化メチレン中、40℃で116時間かきまぜた。その後、実施例②と同様の操作を行い、ビス(4-クロロフェノキシ)メタン1.72 g (収率100%)を得た。メタノールから再結晶すると無色針状晶が得られた。融点71℃。

実施例④ (p-ニトロジフェニルエーテルの製造)

p-ニトロクロロベンゼン1.0 g (0.00635モル)、フェノールのカリウム塩1.4 g (0.0106モル)及び触媒として次式

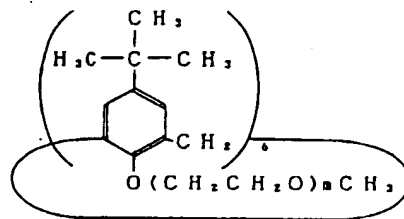
で表される化合物1.0 gを触媒として加え、40℃で24時間かきまぜた。そして反応後、反応混合物をシリカゲルで充填したカラムに注いだ。次に、そのカラムから留出した溶液を集め、溶媒を留去すると、ビスフェノキシメタンが1.28 g (収率100%)得られた。

比較例②

フェノール1.20 g (0.0128モル)、水酸化カリウム2.5 g及びポリエチレングリコール (分子量600) 10 mlを塩化メチレン20 mlに溶解分散させ、25~30℃で195時間かきまぜた。反応後、そのままシリカゲルカラムクロマトグラフィーを行った。ビスフェノキシメタンが0.29 g (収率23%)で得られた。

実施例③ (ビス(4-クロロフェノキシ)メタンの製造)

p-クロロフェノール1.65 g (0.0128モル)、水酸化カリウム2.5 g、触媒として次式



$m = 7.2$

で表される化合物0.5 gをクロロベンゼン10 mlに溶解させた後、130℃で24時間加熱攪拌した。その後、実施例②と同様に処理すると、66%の収率でp-ニトロジフェニルエーテルを得た。(発明の効果)

以上のように本発明によれば、容易に反応を終えることができ、しかも用いた触媒を簡単に回収することができる。つまり、目的とするエーテル類を簡単な操作で高収率で得ることができる。

特許出願人・・・和歌山県

代理人弁理士・・・杉本勝徳

同 弁理士・・・杉本 隆

